

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

⑩

⑪

⑫

⑬

⑭

# Offenlegungsschrift 1454 786

Aktenzeichen: P 14 54 786.5 (D 45909)

Anmeldetag: 24. November 1964

Offenlegungstag: 27. März 1969

## Ausstellungsriorität:

⑯ Unionspriorität

⑰ Datum: 24. Februar 1964

⑱ Land: V. St. v. Amerika

⑲ Aktenzeichen: 346800

⑳ Bezeichnung: Verfahren zur Einbringung von fadenartigem Verstärkungsmaterial  
in thermoplastische Harze

㉑ Zusatz zu:

㉒ Ausscheidung aus:

㉓ Anmelder: The Dow Chemical Company, Midland, Mich. (V. St. A.)

Vertreter: Weickmann, Dipl.-Ing. F.; Weickmann, Dipl.-Ing. H.;  
Fincke, Dipl.-Phys. Dr. K.; Patentanwälte, 8000 München

㉔ Als Erfinder benannt: Kent, Raymond William; Hock, Kenneth Richard; Midland, Mich.  
(V. St. A.)

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): 11. 3. 1968

08 / 404112

DIPL.-ING. F. WEICKMANN, DR. ING. A. WEICKMANN, DIPL.-ING. H. WEICKMANN  
Coch DIPL.-PHYS. DR. K. FINCKE PATENTANWÄLTE  
8 MÜNCHEN 27, MÜHLSTRASSE 22, RUFNUMMER 483921/22

1454786

THE DOW CHEMICAL COMPANY, Midland, County of Midland,  
State of Michigan, U.S.A.

Dr. Expl.

Verfahren zur Einbringung von fadenartigem Verstärkungs-  
material in thermoplastische Harze

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Einbringung von  
fadenartigem Verstärkungsmaterial in wärmeplastische Harze,  
und zwar insbesondere eine kontinuierliche Verfahrensweise.

Es sind bisher verschiedene Methoden angewandt worden, um  
Glasfasern und anderes Bewehrungsfadenmaterial in Harze ein-  
zubringen. Im allgemeinen haben die bisher angewandten Ver-  
fahren versagt, denn entweder waren sie zu umständlich oder  
sie führten zu wenig befriedigenden Produkten, indem nämlich  
die Fäden so weit zerkleinert wurden, daß eine echte Bewehrungs-  
wirkung nicht mehr erzielt wurde.

- 2 -

909813/1350

Das erfindungsgemäße Verfahren schlägt vor, daß man die synthetischen Harze durch Wärme plastifiziert, in einem Gefäß einer fortlaufenden Bewegung unterwirft und einen Strom von zerhackten Bewehrungsmaterial an einer Stelle des Gefäßes in den geschmolzenen Harzstrom einführt, an der dieser von der Gefäßwandung Abstand hat und daß man schließlich die bewehrte Harzmasse an einer anderen Stelle des Gefäßes abzieht.

Nach einer bevorzugten Ausführungsvorm des erfindungsgemäßen Verfahrens wird eine Schneckenpresse verwendet und in der Weise betrieben, daß man das Bewehrungsmaterial in Förderrichtung der Schneckenpresse unmittelbar hinter einer Verengung des Durchflußquerschnittes einführt, vorzugsweise durch eine Öffnung (volatile port) für den Abzug flüchtiger Bestandteile.

Ein geeignetes Mischverhältnis von Bewehrungsfaser zu Harz ergibt sich, wenn die Bewehrungsfaser 10 bis 50 Gewichtsprozent der ausgepressten Masse ausmacht.

Die Bewehrungsfaser ist vorzugsweise eine Glasfaser.

Die ausgepresste Masse kann nach dem Austritt aus der Strangpresse gekühlt und sodann zerhackt werden.

Die beiliegenden Figuren erläutern die Erfindung. Es stellen dar :

Figur 1 : einen schematischen Ablauf des erfindungsgemäßen Verfahrens,

Figur 2 : eine bevorzugte Anordnung zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens.

In Figur 1 erkennt man ein Mischgerät, das als Ganzes mit der Bezugsziffer 10 bezeichnet ist und einen Extruder 12, der Teil dieses Mischgerätes ist. Der Extruder 12 weist eine Harzzugabeöffnung 14 auf, die an ein Schneckenextrudergehäuse 15 anschließt. Das Schneckenextrudergehäuse 15 ist mit einer Heizummantelung 17 versehen. Innerhalb des Schneckenextrudergehäuses 15 ist eine Extruderschnecke 20 untergebracht. Eine Öffnung 21 schafft Zugang nach dem Inneren des Schneckenextrudergehäuses 15. Die Schnecke 20 zerfällt in zwei Abschnitte, einen Förder- oder Heißplatzfizierungsabschnitt 23 und einen Misch- und Förderabschnitt 24. Die Abschnitte 23 und 24 sind durch eine Drosselstelle 15 voneinander getrennt. An dem von der Harzzugabeöffnung 14 abgelegenen Ende des Schneckenextrudergehäuses ist eine Düsenplatte 27 angebracht. Die Düsenplatte 27 weist eine Extruderdüse 28 auf. Aus der Extruderdüse tritt ein stranggepreßter Formkörper 29 aus. Ein Zerhacker 32 ist über der Öffnung 21 angeordnet. Mehrere Faserstränge 33 werden dem Zerhacker 32 durch ein Lieferwerk 34 zugeführt. Das Lieferwerk 34 umfasst ein Paar Klemmrollen 35 und 36, sowie einen Antrieb 37. Die Faserstränge 33 werden durch das Lieferwerk

von einer Lieferstelle 40 abgezogen, gelangen in den Zerhacker 32 und treten als zerhackte Fadenstücke aus, welche in die Öffnung 21 nahe der Drosselstelle 25 eingeführt werden.

Es ist somit gemäß Figur 1 ein thermoplastischer Harz in einer Bearbeitungskammer eingeschlossen; in dieser Bearbeitungskammer findet ein Materialfluß statt; das fadenartige Verstärkungsmaterial wird dem geschmolzenen oder heißplastifizierten Harz kontinuierlich zugegeben und vermittels eines Fördergeräts zugemischt; an einem Ausgang des Gefäßes tritt ein Formkörper aus, der aus Harz besteht und durch das Fadenmaterial bewehrt ist.

Figur 2 zeigt ein besonders vorteilhaftes Gerät zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens. Diese ist allgemein mit 50 bezeichnet. Es ist im wesentlichen gebildet von einem Zwillingsschneckenextruder mit einer ersten Extruderschnecke 51 und einer zweiten Extruderschnecke 52 sowie einer langen Öffnung 54. Die Extruderschnecken 51 und 52 fördern, wenn sie im richtigen Drehsinn angetrieben werden, den Inhalt des Schneckenextrudergehäuses nach einer Austrittsdüse 55 hin und bewirken eine besonders innige Vermischung des Harzes mit dem fadenartigen Verstärkungsmaterial, ohne daß dabei das Verstärkungsmaterial, das z.B. Glasfaser sein kann, wesentlich zerstört wird. Das erfindungsgemäße Verfahren ist mit allen thermoplastischen Harzen durchführbar, die heiß verformbar sind und durch Bewehrungseinlagen überhaupt verstärkt werden können. Typische thermo-

plastische Harze, bei denen sich der Erfindungsvorschlag anwenden läßt sind u.a.: Alkenylaromate aus Harz wie Polystyrol, Styrolmischpolymere, Mischpolymere von Styrol und Gummi. Auch mit Polyvinylchlorid läßt sich das erfindungsgemäße Verfahren leicht durchführen, weiterhin mit Vinylidenchloridmischpolymeren (Saran), mit Superpolyamiden wie Nylon 66 (Kondensationsprodukt von Hexamethylen diamin und Adipinsäure), Polyolefinen, insbesondere Polyäthylen und Polypropylen sowie deren Mischpolymeren Äthylzellulose, Zelluloseazetat, natürlichem und synthetischem Kautschuk, insbesondere Polybutadien, Polyisopren und deren chlorierten Derivate sowie Mischungen dieser Stoffe.

Eine breite Auswahl von fadenartigem Bewehrungsmaterial steht zur Verfügung, es muß nur jeweils die Verformungstemperatur des Harzes niedriger liegen als die des Bewehrungsmaterials. Besonders geeignet sind Glasfasern. Diese können in Längen von 1,27 mm bis 50,8 mm je nach der Art der herzustellenden Gegenstände und der verfügbaren Anlage sein. Bevorzugt sind Glasfasern 2,54 bis 19 mm lang. Auch Polycarbonatharze werden mit Vorteil angewandt. Die am besten geeigneten Polymeren zur Anwendung bei dem erfindungsgemäßen Verfahren sind diejenigen, die, wenn sie durch Wärme plastifiziert sind, eine Viskosität von zwischen ca. 300 Poise und ca.  $10^6$  Poise haben. Liegt die Viskosität unter 300 Poise, so besteht die Gefahr, daß sich das Bewehrungsmaterial durch

sein Eigengewicht absetzt. Außerdem werden die Durchgänge in der Pump- und Fördereinrichtung des Extruders so eng, daß die Bewehrungsfasern geschädigt werden. Wenn andererseits die Viskosität des plastifizierten Harzes wesentlich größer ist als  $10^6$  Poise, werden auf das Bewehrungsmaterial zu große Scherspannungen übertragen, sodaß wiederum ein Festigkeitsverlust des entstandenen Endprodukts eintritt. Auch bei Harzen mit geringerer Viskosität müssen hohe Scherspannungen vermieden werden. Daher führt die Forderung, daß das Bewehrungsmaterial in ein Bett von geschmolzenem Harz gegeben wird, das sich bereits in Bewegung befindet. Die Länge der Bewehrungsfäden kann auch noch durch andere Umstände beeinflußt werden, z.B. wirkt sich eine kleine Extruderdüse dahin aus, daß die Bewehrungsfaserlängen gekürzt werden, insbesondere wenn unter Turbulenz schaffenden Bedingungen extrudiert wird. Wenn der Harz über eine scharfe Kante, etwa die rechteckige Begrenzung eines senkrecht zur Düsenplatte angeordneten Lochs fließen muß, so werden die Fasern auch hier starker Scherbeanspruchung ausgesetzt. Optimale Mischbedingungen liegen in einem Zwillingschneckenextruder vor, bei dem die beiden Schnecken in entgegengesetztem Drehsinn laufen; dabei wird das Bewehrungsmaterial in den Spalt zwischen den beiden Schnecken eingegeben. Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens kann neben einem Zwillingschneckenextruder auch ein Einschneckenextruder verwendet werden. Verwendet man einen Einschneckenextruder, so muß dieser allerdings tiefe Schneckengänge haben und in der Lage sein, das

Polymer rasch von der Öffnung (volatile port) weg zu transportieren, durch die das Bewehrungsmaterial zugegeben wird und in Richtung auf die Extruderdüse hin zu fördern.

In der Praxis muß darauf geachtet werden, daß in dem Schneckenextrudergehäuse nächst der Einführungsoffnung für das Bewehrungsmaterial ein harzfreier Raum verbleibt. Es wird dann dem zugeführten Bewehrungsmaterial eine bewegte Harzoberfläche dargeboten. Im Verlauf der Bewegung des Harzes wird das Bewehrungsmaterial von diesem benetzt und in ihm dispergiert.

Bei Konstanthaltung anderer Parameter führt eine Zunahme der Bewegungsgeschwindigkeit, d.h. im Falle einer Zunahme der Schneckendrehzahl, zu einer verminderten Stoßfestigkeit des erhaltenen Produkts. Eine Temperaturzunahme des thermoplastischen Harzes in dem Schneckenextrudergehäuse führt im allgemeinen zu einer Erhöhung der Stoßfestigkeit. Eine Zunahme der Auspressgeschwindigkeit führt ebenfalls zu einer Zunahme der Stoßfestigkeit. Dabei wird natürlich davon ausgegangen, daß bei normalen Arbeitstemperaturen und Arbeitsgeschwindigkeiten für ein bestimmtes Polymeres gearbeitet wird.

#### Beispiel :

Es wurde ein Vielzahl von glasfaserverstärkten Massen unter Verwendung eines 50,8 mm Zwillingsschneckenextruders hergestellt. Der Extruder hatte zwei Schnecken mit je 50,8 mm Durchmesser und 91,4 cm Länge. Er war so ausgebildet, daß in dem Schneckengehäuse, ähnlich der Darstellung in Figur 1, eine Quer -

schnittverengung auftrat. Die Gesamtlänge des Schneckenextrudergehäuses zwischen dem Einführungstrichter und der Düse betrug 108 cm. In dem Schneckenextrudergehäuse war eine nach oben weisende rechteckige Einführungsoffnung von 12,7 cm x 30,4 cm vorgesehen (größere Länge in Umfangsrichtung). Das in Förderrichtung vordere Ende der Einführungsoffnung war in einem Abstand von 33 cm von der Düsenfläche angeordnet. Der Extruder hatte einen Doppelmantel für Ölbeheizung. Die Harzmasse wurde dann einem Einführungstrichter zugegeben; das Extrudergehäuse wurde auf eine dem jeweiligen Material angepaste Temperatur erhitzt, die Geschwindigkeit wurde so eingestellt, daß der gewünschte Ausstoß erzielt wurde und andererseits ein harzfreier Raum am Orte der Einführungsoffnung für das Belehrungsmaterial oberhalb der im Gegensinn rotierenden Schnecken gewonnen wurde. Ein Glasfasergewebestrang mit 60 Enden und einem Durchmesser von 0,034 mm wurde zerhackt und als ein Fallstrom fortlaufend durch die hierzu vorgesehene Einführung zuführt und zwar an deren von der Düsenplatte abgeschenken Ende. Die Fördergeschwindigkeit des zerhackten Glasfasermaterials wurde entsprechend dem gewünschten Maßverhältnis zwischen Glasfaser und Harz eingestellt. Das extrudierte glasfaserverstärkte Polymerisat wurde zu Zylindern von 9,5 x 9,5 mm geschnitten und dann zu Prüfstangen geformt. Die Zuggeschwindigkeit der Prüfstangen wurde entsprechend der Standardnummer D 638-60 T der American Society for Testing Materials, die Izod-Kerbschlagzähigkeit wurde nach dem Standard D 638-56 der ASTM bei einer Temperatur von 23° C geprüft. Die Prüf-

stangen wurden in einer Watson Stillman - 31 g - Spritzgußpresse hergestellt. Ihre Maße waren  $3,2 \times 12,7 \times 152,5$  mm. Sämtliche Prüfstangen wurden bei einer Schmelztemperatur von  $274^{\circ} \text{C}$  und einem Druck von 42 atü in einer Form gepresst, die auf einer Temperatur von  $66^{\circ} \text{C}$  gehalten wurde. Die Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt.

Tabelle

Harztyp*	Strang- preßtemperatur	Durchsatz in kg pro Std.	Glasfaser- anteil	Extruder- drehzahl	Kerbsschlaghäufig- keit in kg/m	Zugfestig- keit in kg/cm <sup>2</sup>
1	226	15.4	20	130	0,228	812
2	240	15.9	20	"	0,256	875
3	226	15.4	20	"	0,343	392
4	226	16.3	25	"	0,422	420
5	250	16.3	20	"	0,332	728
6	256	16.8	20	"	0,346	630
7	193	18.1	30	"	0,332	840
8	266	22.6	30	"	0,36	1050
9	204	15.9	30	"	1,382	980
10	177	15.9	30	"	0,346	630
11	249	15.9	30	"	0,276	1400
12	177	15.9	30	"	0,691	1050
13	243	15.9	30	"	0,485	1120
909813/1350						

\* 1. Mischpolymeres von 65 % Methylmethacrylat und 35 % Styrol.  
 2. Mischpolymeres von 65 % Methylmethacrylat und 35 % Styrol mit einer Viskosität von 11,5 Centi<sup>6</sup> an einer 10 gewichtsprozentigen Lösung in Toluol unter 25° C.

3 + 4. Lineares Polypropylen mit einem Schmelzindex von  
7,5.

5. Polystyrol mit einer Lösungsviskosität von 22 Centipoise  
gemessen an einer 10%igen Lösung in Toluol bei 25°C.

6. Gummi verstärktes Polystyrol mit einem Gehalt von 6 %  
Polybutadiengummi.

7. Homogenes Gemisch bestehend aus  
a) 50 % eines Mischpolymeren von 30 Teilen Acrylnitril  
und 70 Teilen Styrol und  
b) 50 % Polyvinylchlorid.

8. Mischpolymeres von 70 Teilen Styrol und 30 Teilen Acryl-  
nitril.

9. Formbare Äthylzellulose.

10. Polyvinylchlorid mit einem Gehalt von 10 Gewichts-%  
Diocetylphthalat.

11. Mylon 66 (Mischpolymeres von Hexamethyldiamin und  
Adipinsäure).

12. Formbares Zelluloseazetat.

13. Polykarbonatharz mit einer Schmelzviskosität von ~~XXX~~  
767 Centipoise gemessen bei 510°C.

Ähnlich wie vorstehend beschrieben können andere Fasern, z. B. Asbestfasern und hochschmelzende synthetische Fasern leicht in Vinylchloridmischpolymere, Polyäthylen, natürlichen Gummi, Butadienstyrolgummi, chlorierten Butadienstyrolgummi und chlorierten Naturgummi zugesetzt werden, wenn diese auf eine Schmelzviskosität von 300 bis  $10^6$  Poise eingestellt sind. Es werden dann ähnlich gute Resultate erzielt.

In einem Einschneckenextruder mit einer Einführungsöffnung für Bewehrungsmaterial (volatile port) und einem Laufspalt von mindestens 1,27 mm zwischen Schnecke und Schneckengehäuse kann das Verfahren auch durchgeführt werden.

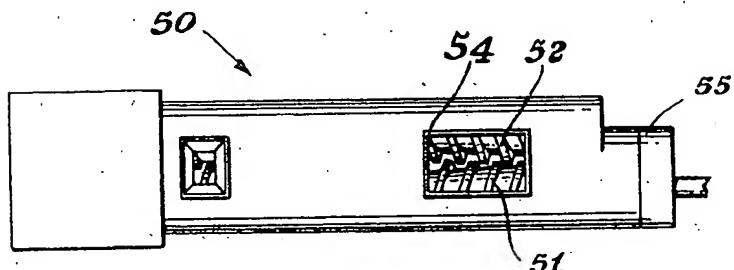
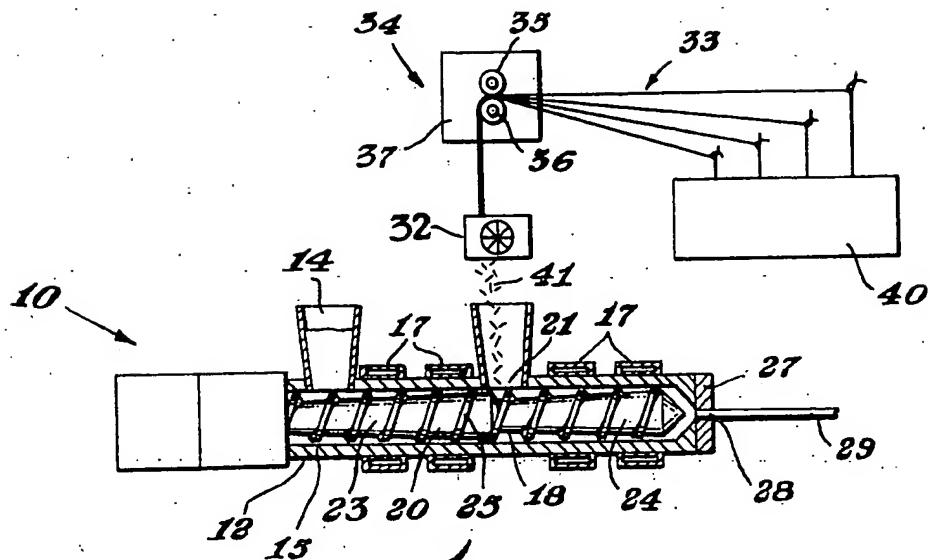
Patentansprüche

1. Verfahren zur Einbringung von fadenartigem Material in synthetische Harze, dadurch gekennzeichnet, daß man die synthetischen Harze durch Wärme plastifiziert, in einem Gefäß einer fortlaufenden Bewegung unterwirft und einen Strom von zerhackten Bewehrungsmaterial an einer Stelle des Gefäßes in den geschmolzenen Harzstrom einführt, an der dieser von der Gefäßwandung Abstand hat und daß man schließlich die bewehrte Harzmasse an einer anderen Stelle des Gefäßes abzieht.
2. Verfahren nach Anspruch 1 unter Verwendung einer Schneckenpresse, dadurch gekennzeichnet, daß man das Bewehrungsmaterial in Förderrichtung der Schneckenpresse unmittelbar hinter einer Verengung des Durchflußquerschnittes einführt, vorzugsweise durch eine Öffnung (volatile port) für den Abzug flüchtiger Bestandteile.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man das Bewehrungsmaterial in Form von Fasern mit einer Länge von 50 bis 8 mm zusetzt, während die Viskosität des heißplastifizierten Harzes auf ca. 300 bis ca.  $10^6$  Poise eingestellt ist.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß man das Bewehrungsmaterial in einer Menge zugibt, die ca. 10 bis ca. 50 Gewichts-% der bewehrten Pressmasse entspricht.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man als Bewehrungsmaterial Glasfaser verwendet.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man die stranggepreßte Masse anschließend kühlst und zerhackt.

909813/1350

39a1 1-04 14 54 786 O.T.: 27.3.1969



909813/1350

139A1